

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  C06B 23/04, C06D 5/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17607  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05789  (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1997 (21.10.97)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(30) Prioritätsdaten: 196 43 468.8 22. Oktober 1996 (22.10.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TRW AIRBAG SYSTEMS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Werner-von-Braun-Strasse 1, D-84544 Aschau am Inn (DE).					
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Achim [DE/DE]; Buchenstrasse 6a, D-84763 Polling (DE). SCHROPP, Roland [DE/DE]; Taubenweg 6a, D-93105 Tegernheim (DE). RÖDIG, Karl-Heinz [DE/DE]; Römerstrasse 23, D-84559 Kraiburg (DE). ZEUNER, Siegfried [DE/DE]; Sachsenkamstrasse 33, D-81369 München (DE).					
(74) Anwalt: SULZBACH, Werner; Prinz & Partner, Manzingerweg 7, D-81241 München (DE).					
(54) Title: AZIDE-FREE, GAS-GENERATING SOLID MIXTURE					
(54) Bezeichnung: GASERZEUGENDES, AZIDFREIES FESTSTOFFGEMISCH					
(57) Abstract					
An azide-free solid mixture for pyrotechnically generating gas, in particular propellant gas for motor vehicle passenger protection systems, contains a fuel, an oxidiser and a coolant selected in the group of the inorganic carbonates. The disclosed mixture is characterised in that the proportion of coolant in the solid mixture amounts to at least 5 wt % and is shaped as coarse grains.					
(57) Zusammenfassung					
Die vorliegende Erfindung betrifft ein azidfreies Feststoffgemisch zur pyrotechnischen Erzeugung von Gasen, insbesondere von Treibgasen für Insassenschutzausrüstungen in Kraftfahrzeugen, mit einem Brennstoff, einem Oxidator und einem aus der Gruppe der anorganischen Carbonate ausgewählten Kühlmittel. Das erfindungsgemäße Stoffgemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel in einem Anteil von mindestens 5 Gew.-% im Feststoffgemisch enthalten ist und in grob gekörnter Form vorliegt.					

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

Gaserzeugendes, azidfreies Feststoffgemisch

Die Erfindung betrifft ein azidfreies Feststoffgemisch zur pyrotechnischen Erzeugung von Gasen, insbesondere von Treibgasen für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen wie z.B. Fahrer- und/oder Beifahrer-Airbagsysteme.

Passive Sicherheitseinrichtungen für Kraftfahrzeuge, wie beispielsweise Airbag-Systeme, dienen dazu, im Falle einer Kollision des Fahrzeuges die Fahrzeuginsassen vor Verletzungen zu schützen. Hierzu enthält ein Gaserzeuger in einem Brennraum ein gaserzeugendes Stoffgemisch in Form von Tabletten, Pellets oder Granulat, das nach einer elektrischen Aktivierung ein Treibgas erzeugt, das seinerseits einen Gassack aufbläst, wodurch vermieden wird, daß der Fahrzeuginsasse beispielsweise auf die Windschutzscheibe, das Lenkrad oder das Armaturenbrett aufschlägt.

Als gaserzeugende Stoffgemische sind verschiedene Stoffgemische bekannt. So wird beispielsweise Natriumazid als gasliefernde Hauptkomponente, Kaliumnitrat als Oxidator und Siliziumdioxid als Schlackenbildner eingesetzt. Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von natriumazidhaltigen Treibstoffen ist deren hohe Toxizität, was besondere Maßnahmen unter anderem bei der Herstellung, dem Transport und der Entsorgung erfordert. Nachteilig sind auch die alkalisch reagierenden Verbrennungsrückstände, die eine Verätzungsgefahr hervorrufen können.

Aus der EP-A2-0659714 ist eine gaserzeugende Zusammensetzung bekannt, die aus 2 bis 45 Gewichtsprozent einer Tetrazol- oder Triazolverbindung als Brennstoff, 50 bis 75 Gew.-% eines Oxidators, 0,5 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid und 1 bis 10 Gew.-% eines Binders sowie, gegebenenfalls, 1 bis 10 Gew.-% eines aus der aus den Alkali- und Erdalkalimetallcarbonaten, -oxalaten und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählten Kühlmittels besteht. Die Verwendung von Aluminiumoxid wird als notwendig angesehen, um die Bildung einer leicht filtrierbaren Schlacke

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

2

mit den chemisch aggressiven Alkalimetalloxiden zu gewährleisten.

Die EP-A1-0509763 beschreibt eine gaserzeugende Zusammensetzung, die als Brennstoff eine Tetrazol-, Bitetrazol- oder Triazoloverbindung, einen sauerstoffhaltigen Oxidator, einen Hochtemperaturschlackenbildner und einen Niedertemperaturschlackenbildner enthält. Als Hochtemperaturschlackenbildner werden unter anderem Erdalkalimetallcarbonate, insbesondere Magnesiumcarbonat, genannt, welches sich beim Abbrand der Zusammensetzung unter Bildung von hochschmelzendem Magnesiumoxid zersetzen soll. Beispiele für Niedertemperaturschlackenbildner sind Siliziumdioxid, Boroxid, Vanadiumpentoxid, Tone und Talke sowie Alkalimetallsilikate, -borate, -carbonate, -nitrates, -perchlorate und -chlorate.

Darüber hinaus beschreibt die EP-A1-0509763 eine gaserzeugende Zusammensetzung, die als Brennstoff eine der genannten Azolverbindungen, als Oxidator ein Alkali- oder Erdalkalinitrat und/oder -perchlorat, ein Alkalimetallcarbonat als chemisches Zusatzmittel zur Verringerung des Stickoxidanteils in den Verbrennungsprodukten der Zusammensetzung sowie einen Niedertemperaturschlackenbildner umfaßt, der aus der Gruppe der natürlich vorkommenden Tone und Talke und Siliziumdioxid ausgewählt ist.

Die DE-A1-19505568 beschreibt schließlich ein Treibmittel für Gasgeneratoren, welches als Brennstoff wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Tetrazole, Triazole, Triazine, Cyansäure, Harnstoff, deren Derivate, Abkömmlinge oder deren Salze, als Oxidationsmittel Verbindungen aus der Gruppe der Peroxide, Nitrate, Chlorate oder Perchlorate, weiterhin Abbrandmoderatoren, die geeignet sind, durch heterogene oder homogene Katalyse den Abbrand und seine Geschwindigkeit zu beeinflussen, sowie gegebenenfalls Zuschläge, die geeignet sind, den Anteil der toxischen Gase zu reduzieren, enthält. Als Abbrandmoderatoren werden Metalloxide, Metallcarbonate, und/oder Metallsulfide genannt. Beispiele für die zur Reduzierung des Stickoxidanteils

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

3

verwendeten Zuschlagsstoffe sind die Oxide, Hydroxide oder Carbonate nichttoxischer Elemente wie beispielsweise die der Alkali- und Erdalkalimetalle, des Zinks sowie deren Mischungen.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein gaserzeugendes, azid- und schwermetallfreies Treibstoffgemisch bereitzustellen, das aus ungiftigen Komponenten besteht, eine hohe thermische und chemische Stabilität aufweist, gut verarbeitbar und nicht hygroskopisch ist, eine ausreichend hohe Abbrandgeschwindigkeit sowie eine gute Anzündwilligkeit besitzt, wobei die Verbrennungstemperaturen gegenüber bekannten gaserzeugenden Mischungen merklich reduziert sind, der Anteil an gasförmig erzeugten Feinstaubpartikeln geringer ist, ein gut filtrierbarer, kondensierter Verbrennungsrückstand erzeugt wird, die Treibgaszusammensetzung im wesentlichen unbedenklich ist, die Konzentrationen an Schadgasen wie CO, NO<sub>x</sub> im Treibgas möglichst gering sind und die Ausgangsstoffe dabei möglichst preiswert sind.

Diese komplexe Aufgabe wird auf ebenso einfache wie überraschend wirkungsvolle Art mit einem Stoffgemisch der eingangs genannten Art gelöst, welches einen Brennstoff, einen Oxidator und ein aus der Gruppe der anorganischen Carbonate ausgewähltes Kühlmittel in einem Anteil von mindestens 5 Gew.-% im Feststoffgemisch umfaßt, und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Kühlmittel in grob gekörnter Form vorliegt.

Bevorzugt sind Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Stoffgemisches, bei denen das Kühlmittel ein Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallcarbonat oder eine Mischung aus diesen ist.

Bei bevorzugten Weiterbildungen dieser Ausführungsformen enthält das Kühlmittel Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat, Mangancarbonat, Eisencarbonat oder eine Mischung aus diesen.

Besonders günstig ist es, wenn als Kühlmittel ein natürlich vorkommendes Carbonat, insbesondere Marmor, Kreide, Kalkstein,

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

4

Dolomit, Eisenspat, Manganspat, Zinkspat oder eine Mischung aus diesen verwendet wird.

Besonders bevorzugt enthält das Kühlmittel gekörnten Marmor, Dolomit oder Magnesit. Bei besonders vorteilhaften Weiterbildungen weist das Kühlmittel eine mittlere Korngröße von mindestens 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise mindestens 50  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt zwischen 0,1 mm und 0,8 mm auf. Die im jeweiligen Anwendungsfall bevorzugte mittlere Korngröße des Kühlmittels ist abhängig von der Art des als Kühlmittel verwendeten Carbonats sowie der Korngröße und -struktur des jeweiligen Brennstoffs und des Oxidators. Im allgemeinen wird die mittlere Korngröße des Kühlmittels mindestens etwa fünfmal so groß sein wie die Korngröße von Brennstoff und/oder Oxidator.

Während üblicherweise durch den Zusatz von Kühlmitteln wie  $\text{CaCO}_3$  in feinverteilter Form zu Treibstoffzusammensetzungen die Abbrandgeschwindigkeiten stark reduziert werden, wurde überraschenderweise gefunden, daß die Verwendung von grobkörnigen, insbesondere natürlichen Materialien wie Marmor, zu keiner Abnahme der Abbrandgeschwindigkeit führt. Es wurde sogar im Gegenteil eine leichte Erhöhung der Abbrandgeschwindigkeit beobachtet. Dieser Effekt ist für den Anwendungszweck in höchstem Maße erwünscht, da einerseits niedrige Verbrennungstemperaturen sowie die damit verbundene bessere Rückhaltefähigkeit der Verbrennungsrückstände günstig im Hinblick auf die Belastung des Airbag-Materials sind und andererseits hohe Abbrandgeschwindigkeiten für die Funktion zum schnellen und sicheren Aufblasen generell benötigt werden.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung von Erdalkalcarbonaten als Kühlmittel, insbesondere mit mittleren Korngrößen im Bereich von 50 bis 100  $\mu\text{m}$ , führt ferner dazu, daß auf die im Stand der Technik beschriebene Kombination von Hoch- und Niedertemperaturschlackenbildnern verzichtet und trotzdem eine ausgezeichnete Rückhaltefähigkeit der Verbrennungsrückstände im Gasgenerator, ohne aufwendige Filtereinbauten, erreicht werden kann. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

5

des erfindungsgemäßen Treibstoffgemischs besteht daher im wesentlichen aus einem Brennstoff, einem Erdalkalinitrat, -chlorat und/oder -perchlorat als Oxidator sowie einem grob-körnigen Erdalkalcarbonat als Kühlmittel.

Ein Erklärungsversuch für diese überraschende Wirkung der Erdalkalcarbonate geht davon aus, daß diese unter den Abbrandbedingungen im Gasgenerator einen unterhalb der Verbrennungs-temperatur liegenden Schmelzpunkt aufweisen. Der Schmelzpunkt von Calciumcarbonat bei 100 bar beträgt beispielsweise 1339°C. Die im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen des Feststoffgemisches groben Körner des Erdalkalcarbonats bilden daher an ihrer Oberfläche eine dünne geschmolzene Schicht aus, während das restliche Korn aufgrund der sehr kurzen Dauer der thermischen Belastung im Bereich von etwa 40 ms und der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Erdalkalcarbonats in seinem Inneren fest bleibt. Die geschmolzene Oberflächenschicht bindet die aus der Verbrennung des Oxidators entstehenden Feinstaubpartikel, so daß sich die relativ groben Körner des Kühlmittels mit dem anhaftenden Feinstaub leicht von dem durch die Verbrennung freigesetzten Treibgas abtrennen lassen. Zugleich bewirkt das Erdalkalcarbonat als Kühlmittel eine Senkung der Verbrennungstemperatur und liefert ferner zusätzliches Gas in Form von Kohlendioxid aus seiner teilweisen Zersetzung. Wie oben ausgeführt, wird jedoch durch die Verwendung relativ grober Kühlmittelkörner die Abbrandgeschwindigkeit nicht unerwünscht stark erniedrigt. Die erfindungsgemäßen Treibstoffgemische zeichnen sich zudem durch eine in Lagerversuchen bei 110°C über 400 Stunden nachgewiesene ausgezeichnete Temperatur-stabilität aus.

Als Brennstoffe kommen, bevorzugt, Triazole, Tetrazole, Bitetrazole, Azotetrazole und Verbindungen des Guanidins sowie deren Salze und Mischungen, zur Anwendung. Bei Verwendung von Guanidinverbindungen beträgt der Brennstoffanteil im Feststoffgemisch bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%. Azolverbindungen werden als Brennstoff bevorzugt in einem Anteil von 20 bis 40 Gew.-% verwendet.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

6

Die Oxidatoren können aus der aus Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat sowie den Chloraten, Nitraten und Perchloraten der Alkali- und Erdalkalimetalle und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sein.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Triazolen, Tetrazen, Bitetrazolen, Azotetrazolen, deren Salzen und Mischungen, insbesondere von 5-Aminotetrazol, Guanylaminotetrazol, Guanidiniumazotetrazol oder 5-Nitro-1,2,4,-triazol-3-on (NTO) als Brennstoff in einem Anteil von 20 bis 40 Gew.-% sowie von Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat, Erdalkalinitraten und/oder Erdalkaliperchloraten als Oxidator in einem Anteil von 40 bis 60 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist der Oxidator Strontiumnitrat oder ein Gemisch aus Strontiumnitrat und Ammoniumperchlorat mit einem Ammoniumperchloratanteil von höchstens 10 Gew.-%. Der am meisten bevorzugte Brennstoff ist 5-Aminotetrazol im Gemisch mit Guanylaminotetrazol.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stoffgemisches enthält der Brennstoff ein Carbonat, ein Hydrogencarbonat, ein Nitrat oder ein organisches Salz einer Guanidinverbindung oder eine Mischung aus diesen.

Die Guanidinverbindung kann dabei aus Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin, Triaminoguanidin, Nitroguanidin oder einer Mischung aus diesen bestehen.

Besonders bevorzugt ist eine Weiterbildung, bei der der Brennstoff feingemahlenes Guanidinnitrat mit einer mittleren Korngröße von weniger als 20 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm enthält.

Bei Verwendung von Guanidinverbindungen als Brennstoff ist der Oxidator bevorzugt ein Chlorat und/oder ein Perchlorat mit einem Anteil im Feststoffgemisch von 10 bis 60 Gew.-%.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

7

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist vorgesehen, daß das erfindungsgemäße Stoffgemisch zusätzlich einen Abbrandmoderator und/oder ein Verschlackungsmittel aus der Gruppe der Metalloxide, insbesondere  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnO$  oder einer Mischung aus diesen mit einem Anteil von bis zu 55 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-% enthält. Diese Metalloxide können gleichzeitig als weitere Oxidatoren wirken.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung schließlich enthält das Stoffgemisch zusätzlich ein Verarbeitungshilfsmittel aus der Gruppe Graphit, Talkum, Bentonit, Bornitrid, Polyethylenglykole, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Zellulose, Methylzellulose oder einer Mischung aus diesen mit einem Anteil bis zu 5 Gew.-%.

Die Komponenten des erfindungsgemäßen Stoffgemischs sind ungiftig und preiswert sowie recyclingfähig und zudem sehr gut verarbeitbar. Ferner wird mit diesem erfindungsgemäßen Treibstoffgemisch eine hohe Abbrandgeschwindigkeit bei dennoch niedrigen Verbrennungstemperaturen im Vergleich zu Mischungen ohne Carbonate erzielt. Weiter wird durch den Zusatz der Carbonat-Kühlmittel auch eine Verbesserung des Verschlackungsverhaltens und des Feinstaubausstosses erreicht. Die Verbrennungsrückstände sind ungiftig und das Treibgas selbst weist nur minimale Schadstoffgehalte auf. Schließlich ist das erfindungsgemäße Treibstoffgemisch auch azidfrei und schwermetallfrei und mit geringen Herstellungskosten zu fertigen.

Darüber hinaus wird beim Abbrand der Stoffmischung ein merklicher Kühlleffekt sowie eine verbesserte Rückhaltfähigkeit der bei der Verbrennung entstehenden Schlackestoffe erzielt, wobei jedoch wegen der groben Körnung des verwendeten Kühlmittels die Abbrandgeschwindigkeit nicht reduziert, sondern sogar mitunter leicht erhöht wird.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

Ebenso können die vorstehend genannten und die noch weiter aufgeführten Merkmale erfindungsgemäß jeweils einzeln für sich oder zu mehreren in beliebigen Kombinationen Verwendung finden. Die beschriebenen Ausführungsformen sind nicht als abschließende Aufzählung zu verstehen, sondern haben vielmehr beispielhaften Charakter für die Schilderung der Erfindung.

Beispiel 1:

300 g feingemahlenes Guanidinnitrat mit einer mittleren Korngröße von ca. 9 µm und 300 g feingemahlenes Kaliumperchlorat mit einer mittleren Korngröße von ca. 11 µm werden durch dreimaliges Durchreiben durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 315 µm gemischt. Anschließend werden 90 g gekörnter Marmor mit einem Kornbereich von 100 µm - 800 µm und einer mittleren Korngröße von 450 µm hinzugefügt und das gesamte Gemisch z.B. in einem Doppelkonusmischer homogenisiert.

Die erhaltene Masse kann direkt auf einer Rundläuferpresse, wie sie üblicherweise in der pharmazeutischen Industrie verwendet wird, zu Tabletten mit dem gewünschten Durchmesser verpreßt werden.

Beispiel 2:

180 g feingemahlenes Guanidincarbonat mit einer mittleren Korngröße von ca. 9 µm und 420 g feingemahlenes Kaliumperchlorat mit einer mittleren Korngröße von ca. 11 µm sowie 90 g gekörnter Marmor mit einem Kornbereich von 100 µm - 800 µm und einer mittleren Korngröße von 450 µm werden gemäß der in Beispiel 1 angegebenen Weise verarbeitet und zu Tabletten verpreßt.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

9

Vergleichsbeispiel:

300 g feingemahlenes Guanidinnitrat mit einer mittleren Korngröße von ca. 7 µm und 300 g feingemahlenes Kaliumperchlorat mit einer mittleren Korngröße von ca. 10 µm werden 3 Stunden in einer Kugelmühle gemischt und anschließend, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Tabletten gleicher Größe verpreßt.

Jeweils 38 g Tabletten (4 mm x 1,5 m) aller drei oben beschriebenen Mischungen wurden in einen üblichen Airbag-Gasgenerator gefüllt und mittels einer geeigneten elektrischen Anzündeinheit, wie sie serienmäßig verwendet wird, gezündet.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die prozentualen Verhältnisse der Komponenten der jeweiligen Treibstoffmischung sowie die Verbrennungstemperaturen in Kelvin angegeben:

Zusammensetzung [%]	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel
Guanidinnitrat	43,5		50
Guanidincarbonat		26,1	
Kaliumperchlorat	43,5	60,9	50
gekörntes CaCO <sub>3</sub>	13,0	13,0	-
Verbrennungs- temperatur [K] 2133	1929	1888	

Tabelle 1

Gegenüber dem Vergleichsbeispiel ohne Carbonatkühlmittel zeigt sich, daß die Beispiele 1 und 2 der erfindungsgemäßen Treib-

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

10

stoffmischungen eine erheblich geringere Verbrennungstemperatur aufweisen.

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist das Emissionsverhalten sowie das Abbrandverhalten der Mischung nach Beispiel 1 dem der Mischung nach dem Vergleichsbeispiel gegenübergestellt:

Emission	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel
gesamter Feststoffausstoß [g]	< 1	5,25
Feinstaub [mg]	370	> 600
Abbranddauer [ms]	36	41

Tabelle 2

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäße Treibstoffmischung eine relativ hohe Abbrandgeschwindigkeit, also eine geringe Abbranddauer, und eine ganz erheblich niedrigere Feststoffemission, insbesondere eine sehr viel geringere Feinstaubemission aufweist, als die Mischung nach dem Vergleichsbeispiel, die keine Carbonatkühlmittel enthält. Damit ist das Verschlackungsverhalten bei der erfindungsgemäßen Mischung gegenüber dem Vergleichsbeispiel ganz erheblich verbessert.

Beispiel 3:

28,2 Teile 5-Aminotetrazol und 49,1 Teile Strontiumnitrat wurden miteinander vermischt. Anschließend wurden 22,7 Teile Marmor mit einer mittleren Korngröße von 75 µm und einem Kornbereich von 50 µm bis 100 µm hinzugefügt, und das gesamte Gemisch in bekannter Weise homogenisiert. Mittels im Stand der Technik bekannter Verfahren kann die so erhaltene Masse zu Tabletten verpreßt oder in eine andere Treibstoffkonfiguration

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

11

gebracht werden. Die adiabatische Verbrennungstemperatur des Treibstoffgemischs betrug 1989 Kelvin.

Beispiel 4:

25,2 Teile Guanylaminotetrazol und 52,1 Teile Strontiumnitrat wurden fein gemahlen und miteinander vermischt. Anschließend wurden 22,7 Teile Marmor mit einer mittleren Korngröße von 75  $\mu\text{m}$  und einem Kornbereich von 50  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  hinzugefügt und das so erhaltene Gemisch homogenisiert. Die adiabatische Verbrennungstemperatur dieses Gemischs lag bei 1797 Kelvin.

Auch bei diesen Treibstoffgemischen bewirkt der Zuatz eines grobkörnigen Kühlmittels eine Absenkung der Verbrennungstemperatur unter Beibehaltung einer hohen Abbrandgeschwindigkeit. Zudem ist bei den erfindungsgemäßen Treibstoffgemischen die Feinstaubemission äußerst gering und das Verschlackungsverhalten stark verbessert.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

12

Patentansprüche

1. Azidfreies Feststoffgemisch zur pyrotechnischen Erzeugung von Gasen, insbesondere von Treibgasen für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen wie z.B. Fahrer-, Beifahrer- und/oder Seitenauflprallairbagsysteme, mit einem Brennstoff, einem Oxidator und einem in einem Anteil von mindestens 5 Gew.-% im Feststoffgemisch enthaltenen und aus der Gruppe der anorganischen Carbonate ausgewählten Kühlmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel in grob gekörnter Form vorliegt.
2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel aus der aus den Alkali-, Erdalkali oder Übergangsmetallcarbonaten oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
3. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel aus der aus Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat, Mangancarbonat, Eisencarbonat oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
4. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ein natürlich vorkommendes Carbonat, insbesondere Marmor, Kreide, Kalkstein, Dolomit, Eisenspat, Manganspat und Zinkspat, oder eine Mischung aus diesen ist.
5. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel eine mittlere Korngröße von mindestens 25 µm, vorzugsweise mindestens 50 µm, aufweist.
6. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel gekörnter Marmor mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 100 µm ist.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

13

7. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel gekörnter Marmor mit einer mittleren Korngröße von zwischen 0,1 mm und 0,8 mm ist.
8. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel gekörnter Dolomit mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  ist.
9. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel gekörnter Magnesit mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  ist.
10. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel in einem Anteil von 10 bis 35 Gew.-% enthalten ist.
11. Stoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator aus der aus Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat sowie den Chloraten, Nitraten und Perchloraten der Alkali- und Erdalkalimetalle und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
12. Stoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff aus der aus den Triazolen, Tetrazolen, Bitetrazolen, Azotetrazolen und Verbindungen des Guanidins, sowie deren Salze und Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
13. Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff eine in einem Anteil von 30 bis 60 Gew.-% im Feststoffgemisch enthaltene Guanidinverbindung ist.
14. Stoffgemisch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Guanidinverbindung aus der aus Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin, Triaminoguanidin, Nitroguanidin oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

14

15. Stoffgemisch nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff ein Carbonat, ein Hydrogencarbonat, ein Nitrat oder ein organisches Salz der Guanidinverbindung oder eine Mischung aus diesen enthält.
16. Stoffgemisch nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff feingemahlenes Guanidinnitrat mit einer mittleren Korngröße von höchstens 10 µm ist.
17. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator in einem Anteil von 10 bis 60 Gew.-% im Feststoffgemisch enthalten und aus der Gruppe der Chlorate und Perchlorate sowie deren Mischungen ausgewählt ist.
18. Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Treibstoff in einem Anteil von 20 bis 40 Gew.-% im Feststoffgemisch enthalten und aus der aus den Triazolen, Tetrazen, Bitetrazolen, Azotetrazolen, deren Salze und Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
19. Stoffgemisch nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff 5-Aminotetrazol, Guanylaminotetrazol, Guanidiumazotetrazol oder 5-Nitro-1,2,4-triazol-3-on (NTO) ist.
20. Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff ein Gemisch aus 5-Aminotetrazol und Guanylaminotetrazol ist.
21. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator ein Erdalkalinitrat, insbesondere Strontiumnitrat, ist.
22. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator ein Gemisch aus Strontiumnitrat und Ammoniumperchlorat mit einem Ammoniumperchloratanteil von höchstens 10 Gew.-% ist.

WO 98/17607

PCT/EP97/05789

15

23. Stoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Stoffgemisch zusätzlich 0 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.-%, eines Abbrandmoderators und/oder Verschlackungsmittels enthält, die aus der Gruppe der Metallocxide, insbesondere  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $ZnO$  oder einer Mischung aus diesen, ausgewählt sind.

24. Stoffgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 0 bis 5 Gew.-% Verarbeitungshilfsmittel enthält.

25. Stoffgemisch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitungshilfsmittel aus der aus den Preßhilfsmitteln, Rieselhilfsmitteln und Gleitmitteln bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

26. Stoffgemisch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitungshilfsmittel aus der aus Graphit, Talkum, Bentonit, Bornitrid, Polyethylenglykole, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Zellulose, Methylzellulose oder deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/05789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C06B23/04 C06D5/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C06B C06D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 00205 A (OLIN CORPORATION) 5 January 1995	1-3, 5, 7, 10-13, 15, 17-19, 21, 24-26
Y	see page 11, line 21 - page 12, line 27; claim 32 ---	2-26
A	US 3 725 154 A (C.R. MCCULLOCH ET AL.) 3 April 1973 see column 3, line 47 - line 58; claims ---	1
A	US 3 862 866 A (H.G. TIMMERMAN ET AL.) 28 January 1975 see column 7, line 24 - column 8, line 68 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search  4 March 1998	Date of mailing of the international search report  12/03/1998
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Schut, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No  
PCT/EP 97/05789

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 904 420 A (K. URMSTON HOLKER) 15 September 1959 see column 1, line 59 - column 2, line 11; claims; examples ---	2-4,6-9
Y	EP 0 607 446 A (NIPPON KOKI CO., LTD. ET AL.) 27 July 1994 see page 4, line 14 - line 39; claims 7,8 ---	2,3
Y	GB 765 865 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 16 January 1957 see claims ---	2,3
Y	DE 195 16 818 A (NOF CORP. ET AL.) 16 November 1995 see page 4, line 55 - page 5, line 10 ---	2,3
Y	DE 195 05 568 A (DYNAMIT NOBEL AG) 22 August 1996 cited in the application see claims ---	2-26
Y	US 5 035 757 A (D.R. POOLE) 30 July 1991 see column 4, line 50 - line 53; claim 1 ---	2-26
Y	DE 44 12 871 A (NOF CORP.) 20 October 1994 see page 3, line 1 - page 4, line 48; claims ---	11-19,23
A	WO 96 22954 A (THIOKOL CORPORATION) 1 August 1996 see page 5, line 36 - page 6, line 2 see page 13, line 34 - page 14, line 19 ---	1-10
A	US 5 460 668 A (L.R. LYON) 24 October 1995 see column 3, line 35 - line 48; claims -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/EP 97/05789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9500205 A	05-01-95	US 5449041 A		12-09-95
		US 5423384 A		13-06-95
		AU 7106094 A		17-01-95
		EP 0705120 A		10-04-96
		JP 9500296 T		14-01-97
		US 5465795 A		14-11-95
		US 5609210 A		11-03-97
		US 5613562 A		25-03-97
US 3725154 A	03-04-73	NONE		
US 3862866 A	28-01-75	NONE		
US 2904420 A	15-09-59	GB 805113 A		
EP 607446 A	27-07-94	JP 6032689 A		08-02-94
		JP 6032690 A		08-02-94
		CN 1083463 A		09-03-94
		WO 9401381 A		20-01-94
GB 765865 A		NONE		
DE 19516818 A	16-11-95	JP 8143388 A		04-06-96
		FR 2719578 A		10-11-95
		US 5656793 A		12-08-97
DE 19505568 A	22-08-96	CA 2211579 A		29-08-96
		CZ 9702621 A		17-12-97
		WO 9626169 A		29-08-96
		EP 0809616 A		03-12-97
		PL 321832 A		22-12-97
US 5035757 A	30-07-91	AU 629512 B		01-10-92
		AU 8580991 A		30-04-92
		CA 2052966 A,C		26-04-92
		DE 69106667 D		23-02-95
		DE 69106667 T		24-05-95
		EP 0482852 A		29-04-92
		JP 2609385 B		14-05-97
		JP 4265292 A		21-09-92

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/05789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5035757 A		KR 9508200 B		26-07-95
DE 4412871 A	20-10-94	JP 6298587 A		25-10-94
		JP 7053293 A		28-02-95
		JP 7061885 A		07-03-95
		FR 2703990 A		21-10-94
		US 5482579 A		09-01-96
WO 9622954 A	01-08-96	AU 1448695 A		14-08-96
		EP 0805789 A		12-11-97
US 5460668 A	24-10-95	EP 0770047 A		02-05-97
		WO 9601795 A		25-01-96

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte Janales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/05789

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 C06B23/04 C06D5/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C06B C06D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 00205 A (OLIN CORPORATION) 5.Januar 1995	1-3, 5, 7, 10-13, 15, 17-19, 21, 24-26
Y	siehe Seite 11, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 27; Anspruch 32 ---	2-26
A	US 3 725 154 A (C.R. MCCULLOCH ET AL.) 3.April 1973 siehe Spalte 3, Zeile 47 - Zeile 58; Ansprüche ---	1
A	US 3 862 866 A (H.G. TIMMERMAN ET AL.) 28.Januar 1975 siehe Spalte 7, Zeile 24 - Spalte 8, Zeile 68 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist  
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist  
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

3

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. März 1998

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

12/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schut, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/05789

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2 904 420 A (K. URMSTON HOLKER) 15.September 1959 siehe Spalte 1, Zeile 59 - Spalte 2, Zeile 11; Ansprüche; Beispiele ---	2-4,6-9
Y	EP 0 607 446 A (NIPPON KOKI CO., LTD. ET AL.) 27.Juli 1994 siehe Seite 4, Zeile 14 - Zeile 39; Ansprüche 7,8 ---	2,3
Y	GB 765 865 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 16.Januar 1957 siehe Ansprüche ---	2,3
Y	DE 195 16 818 A (NOF CORP. ET AL.) 16.November 1995 siehe Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 10 ---	2,3
Y	DE 195 05 568 A (DYNAMIT NOBEL AG) 22.August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	2-26
Y	US 5 035 757 A (D.R. POOLE) 30.Juli 1991 siehe Spalte 4, Zeile 50 - Zeile 53; Anspruch 1 ---	2-26
Y	DE 44 12 871 A (NOF CORP.) 20.Oktober 1994 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 48; Ansprüche ---	11-19,23
A	WO 96 22954 A (THIOKOL CORPORATION) 1.August 1996 siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 2 siehe Seite 13, Zeile 34 - Seite 14, Zeile 19 ---	1-10
A	US 5 460 668 A (L.R. LYON) 24.Oktober 1995 siehe Spalte 3, Zeile 35 - Zeile 48; Ansprüche -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/05789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9500205 A	05-01-95	US 5449041 A		12-09-95
		US 5423384 A		13-06-95
		AU 7106094 A		17-01-95
		EP 0705120 A		10-04-96
		JP 9500296 T		14-01-97
		US 5465795 A		14-11-95
		US 5609210 A		11-03-97
		US 5613562 A		25-03-97
US 3725154 A	03-04-73	KEINE		
US 3862866 A	28-01-75	KEINE		
US 2904420 A	15-09-59	GB 805113 A		
EP 607446 A	27-07-94	JP 6032689 A		08-02-94
		JP 6032690 A		08-02-94
		CN 1083463 A		09-03-94
		WO 9401381 A		20-01-94
GB 765865 A		KEINE		
DE 19516818 A	16-11-95	JP 8143388 A		04-06-96
		FR 2719578 A		10-11-95
		US 5656793 A		12-08-97
DE 19505568 A	22-08-96	CA 2211579 A		29-08-96
		CZ 9702621 A		17-12-97
		WO 9626169 A		29-08-96
		EP 0809616 A		03-12-97
		PL 321832 A		22-12-97
US 5035757 A	30-07-91	AU 629512 B		01-10-92
		AU 8580991 A		30-04-92
		CA 2052966 A,C		26-04-92
		DE 69106667 D		23-02-95
		DE 69106667 T		24-05-95
		EP 0482852 A		29-04-92
		JP 2609385 B		14-05-97
		JP 4265292 A		21-09-92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5035757 A		KR 9508200 B	26-07-95
DE 4412871 A	20-10-94	JP 6298587 A JP 7053293 A JP 7061885 A FR 2703990 A US 5482579 A	25-10-94 28-02-95 07-03-95 21-10-94 09-01-96
WO 9622954 A	01-08-96	AU 1448695 A EP 0805789 A	14-08-96 12-11-97
US 5460668 A	24-10-95	EP 0770047 A WO 9601795 A	02-05-97 25-01-96